

## SILICON NITRIDE CERAMIC MATERIAL AND ITS PRODUCTION

Patent Number: JP11147769  
Publication date: 1999-08-02  
Inventor(s): SATO SHIGEMI; ANDOU HASHIRA; AKI MINCHIYORU; IKEDA TATSUMASA;  
KOBAYASHI YASUYOSHI  
Applicant(s): NHK SPRING CO LTD  
Requested Patent: ☐ JP11147769  
Application Number: JP19970331039 19971114  
Priority Number (s):  
IPC Classification: C04B35/584  
EC Classification:  
Equivalents:

### Abstract

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To improve the reliability of the strength of a ceramic product.  
**SOLUTION:** One or more kinds of materials selected from an oxide ceramic, a nitride ceramic and a rare earth element oxide are added as sintering auxiliaries, sintered and subsequently thermally treated preferably in the atmosphere at 800-1400 deg.C to cure the defects (cracks) of the surface and recover the strength of the silicon nitride ceramic material. Thereby, the strength of the ceramic material is improved.

Data supplied from the esp@cenet database - I2

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平11-147769

(43) 公開日 平成11年(1999) 6月2日

(51) Int.Cl.<sup>9</sup>

C 0 4 B 35/584

識別記号

F I

C 0 4 B 35/58

1 0 2 C

1 0 2 X

審査請求 未請求 請求項の数5 F D (全 8 頁)

(21) 出願番号 特願平9-331039

(22) 出願日 平成9年(1997)11月14日

特許法第30条第1項適用申請有り 1997年7月23日 社団法人日本機械学会開催の「第5回機械材料・材料加工技術講演会」において文書をもって発表

(71) 出願人 000004640

日本発条株式会社

神奈川県横浜市金沢区福浦3丁目10番地

(72) 発明者 佐藤 繁美

神奈川県横浜市金沢区福浦3丁目10番地

日本発条株式会社内

(72) 発明者 安藤 柱

神奈川県藤沢市藤が丘3-21-3

(72) 発明者 秋 ▲みん▼▲ちよる▼

神奈川県横浜市港南区日野南4-29藤ヶ沢住宅7-401

(74) 代理人 弁理士 大島 陽一

最終頁に続く

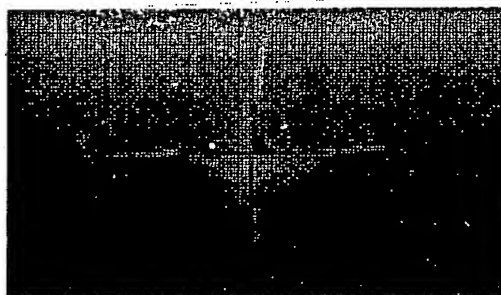
(54) 【発明の名称】 窒化珪素セラミック材及びその製造方法

(57) 【要約】

【課題】 セラミック製品の強度の信頼性を向上する。

【解決手段】 酸化物セラミック、窒化物セラミック及び希土類酸化物のうちから選択される1種若しくは2種以上が焼結助剤として添加し、焼結後に好ましくは大気中で熱処理することにより、表面欠陥(亀裂)が治癒され、強度が回復する。従って、セラミック材の強度の信頼性が向上する。

図面代用写真



熱処理前

50 μm

【特許請求の範囲】

【請求項1】 酸化物セラミック、窒化物セラミック及び希土類酸化物のうちから選択される1種若しくは2種以上が焼結助剤として添加され、かつ焼結後に熱処理されていることを特徴とする窒化珪素セラミック材。

【請求項2】 更に炭化珪素を含むことを特徴とする請求項1に記載の窒化珪素セラミック材。

【請求項3】 酸化物セラミック、窒化物セラミック及び希土類酸化物のうちから選択される1種若しくは2種以上を焼結助剤として添加した原材料を焼結し、その後熱処理することを特徴とする窒化珪素セラミック材の製造方法。

【請求項4】 前記熱処理を800℃乃至1400℃の間の温度で行うことを特徴とする請求項3に記載の窒化珪素セラミック材の製造方法。

【請求項5】 前記熱処理を大気中で行うことを特徴とする請求項3または請求項4に記載の窒化珪素セラミック材の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、自動車の各種部品、ガスタービン、燃料電池、炉及びばね等に用いられる構造用セラミック材に関し、特に、窒化珪素セラミック材、窒化珪素を主体とする複合材及びその製造方法に関するものである。

【0002】

【従来の技術】一般に、セラミック材（製品）の製造は原料粉末に焼結助剤を加えて混合、調整する工程、可塑性や保形性を付与するためのバインダ類を投入して混合する工程、成形する工程及び焼結する工程からなる。またその後、形状精度、製品表面の性状（粗さ、表面変質層）を改善するために機械加工が行われる。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、セラミック材は靱性が低いため、微細な欠陥でも強度が低下する。また、研削等の機械加工時に割れが生じたり、製造過程で何らかの原因で亀裂（欠陥）が生じることが多く、完成したセラミック製品の強度の信頼性が低いと云う問題があった。この微細な欠陥を非破壊検査によって見つけることは非常に困難である。本発明者は、使用前にこれら欠陥を治癒できれば完成したセラミック製品の信頼性を格段に向上させることができると考えた。

【0004】本発明は、上記した従来技術の問題点に鑑みなされたものであり、その目的は、セラミック製品の強度の信頼性を向上することにある。

【0005】

【課題を解決するための手段】上記した目的を達成するために本発明は、酸化物セラミック、窒化物セラミック及び希土類酸化物のうちから選択される1種若しくは2種以上を焼結助剤として添加し、焼結後、または更に機

械加工後に熱処理する窒化珪素セラミック材の製造方法及びこの方法により製造された窒化珪素セラミック材を提供する。

【0006】

【発明の実施の形態】以下に、本発明の好適な実施形態について説明する。

【0007】セラミック製品の製造工程の最終段階である焼結後、または機械加工後に熱処理を行うことで、製品表面の欠陥を治癒させ、強度の信頼性を向上させる。主な工程としては、機械加工しない場合、

原料調整→成形→脱脂→焼結→熱処理→製品

となり、機械加工する場合、

原料調整→成形→脱脂→焼結→機械加工→熱処理→製品

となる。ここで、原料に添加する焼結助剤としては、Mg、Al、Be、Zr等の酸化物または窒化物、 $Y_2O_3$ 、 $CeO$ 、 $Er_2O_3$ 、 $La_2O_3$ 等の希土類酸化物などが挙げられる。また、熱処理は、機械加工をしない場合は焼結後、機械加工をする場合は機械加工後に行う。その条件としては、温度を800℃～1400℃とし、大気中、真空中または不活性ガス中で行うものとする。特に大気中で行うことが強度向上効果が大きい。

【0008】

【実施例】実施例1

窒化珪素（ $Si_3N_4$ ）粉末に対して、 $Y_2O_3$ 及び/または $Al_2O_3$ を焼結助剤とし、これら焼結助剤を1種または2種添加して原料を調製した。また、同様に窒化珪素を主体とする複合材料として、窒化珪素に対して炭化珪素（SiC）粉末を混合したものに上記の酸化物セラミック粉末を焼結助剤として添加して原料を調製した。原料調整は以下のように行った。

【0009】上記粉末をエタノール中でナイロンボール及びナイロンボットを用いて48時間混合し、その後ロータリエバポレータを用いてエタノールを抽出した後、真空乾燥させて混合粉末を得た。

【0010】更に、成形及び焼結は、混合粉末を窒素雰囲気中、圧力35MPa、焼結温度1800℃～1825℃、保持時間1時間～2時間の条件でホットプレスにより行った。得られた焼結体のサイズは5mm×90mm×90mmである。尚、成形のためのバインダを使用していないため脱脂は行わなかった。

【0011】得られた焼結体をJIS規格に従い3mm×4mm×40mmのサイズに機械加工し、曲げ試験片を製作した。曲げ試験はJIS R 1601に従い4点曲げ試験を実施した。尚、試験温度は室温及び1000℃～1400℃の条件下で実施した。

【0012】一方、熱処理により $Si_3N_4$ 及び $Si_3N_4$ /SiCセラミック材の亀裂治癒効果を試験する目的で、引張表面の中央にVicker's 圧子で表面亀裂を付与した。このVicker's 荷重は2kgf及び5kgf、荷重保持時間は20secとした。また、熱

処理は、上記亀裂を付与した試験片（以下、これを予亀裂材と記す）を炉の中に入れ、熱処理温度：800℃～1400℃、保持時間：1時間～10時間、雰囲気：大気及びAr、昇温速度：10℃/minという条件で実施した。

【0013】表1に、窒化珪素セラミック材（供試材N

o. 1：Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>+SiC+Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、供試材No. 2：Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>+Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>+Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>）を大気中で熱処理した場合の4点曲げ強度と熱処理温度との関係を示す。

【0014】

【表1】

表 1

窒化珪素セラミック材の強度と熱処理温度との関係

No.	添加物 (焼結条件)	平滑材 (MPa)	予亀裂材*1 (熱処理なし) (MPa)	大気中 熱処理条件	4点曲げ 強度 (MPa)
					室温
1	SiC Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 20wt%+8wt% 0.27μm  1800℃×2h	751	363	800℃×5h	555
				900℃×5h	745
				1000℃×10h	767
				1000℃×1h	758
				1200℃×5h	829
				1300℃×1h	792
				1400℃×1h	728
2	Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub> +Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 5wt% 3wt%  1825℃×1h	971	469	1000℃×1h	792
				1100℃×1h	981
				1200℃×1h	1064
				1300℃×1h	897

\*1 亀裂の付与方法：圧子荷重2kgf、  
保持時間20sec（予亀裂長さ≒110μm）

【0015】表1に示すように、熱処理をすることにより、800℃～1400℃の全温度範囲で予亀裂材よりも強度が向上した。特に効果の高い熱処理条件として、供試材No. 1では熱処理温度1000℃～1300℃、供試材No. 2では熱処理温度1100℃～1200℃の範囲であり、これらは亀裂を付与していない平滑材以上の強度が熱処理により得られた。

【0016】図1に供試材No. 1の大気中熱処理前の組織表面の走査顕微鏡（SEM）写真を示し、図2に大気中熱処理後の写真を示す。両図から解るように、熱処理により表面に新生成物ができ、これが欠陥（亀裂）を

覆い治癒させている。この新生成物は焼結助剤や窒化炭素、炭化珪素（複合材料の場合）から生成されたものであり、Si<sub>2</sub>Y<sub>2</sub>O<sub>7</sub>とSiO<sub>2</sub>とが治癒物質である。

【0017】表2に、窒化珪素セラミック材（供試材No. 3：Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>+Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、供試材No. 4：Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>+SiC+Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>）をAr中及び大気中で熱処理した場合の4点曲げ強度と熱処理雰囲気との関係及び高温強度特性を示す。

【0018】

【表2】

表 2

窒化珪素セラミック材の4点曲げ強度と熱処理雰囲気との関係及び高温強度特性

No.	添加物	平滑材 (MPa)	予亀裂材*1 (熱処理なし) (MPa)	熱処理材(MPa)					
				Ar中*2		大気中*2			
				室温	室温	1000℃	1100℃	1200℃	1300℃
3	Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 8wt%	754 (R. T.) 570 (1300℃)	367	505	687	717	601	586	561
4	SiC 20wt% 0.27μm + Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 8wt%	751 (R. T.) 667 (1300℃)	363	430	792	745	685	664	663

\*1 亀裂の付与方法：圧子荷重2kgf、  
保持時間20sec（予亀裂長さ≒110μm）

\*2 熱処理温度：1300℃×1h

【0019】予亀裂材を大気中で熱処理した場合、亀裂を付与していない平滑材の強度の90%以上に回復した。一方、Ar中では、大気中で熱処理するよりも回復効果は小さいが、平滑材の強度の55%～65%まで回復した。但し、Ar中では熱処理後、新生成物は認められなかった。

【0020】Ar熱処理で強度が回復した原因としては、供試材表面の残留応力測定結果から、Vickers亀裂導入時に発生した残留応力がAr熱処理により緩和されたことに起因するものと考えられる。

【0021】供試材No. 3、No. 4の熱処理後の1300℃に於ける曲げ強度は、平滑材の1300℃における曲げ強度と同等の値を示した。このことから使用温度が1300℃までは熱処理による効果が保たれていると判断される。

【0022】表3に、供試材No. 3、No. 4に亀裂寸法が異なる2種類の亀裂を付与し、大気中で熱処理した場合の4点曲げ強度を示す。

【0023】

【表3】

表 3

## 窒化珪素セラミック材の大気中熱処理による欠陥治癒能力

No.	添加物	平滑材 強度 (MPa)	Vicker's 荷重 Pv=2Kg, 20sec			Vicker's 荷重 Pv=2Kg, 20sec		
			欠陥寸法 ( $\mu$ m)	予亀裂材 強度 (MPa)	熱処理材 強度 (MPa)	欠陥寸法 ( $\mu$ m)	予亀裂材 強度 (MPa)	熱処理材 強度 (MPa)
3	Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 8wt%	754	110	367	747	188	310	569
4	SiC 20wt% 0.27 $\mu$ m + Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 8wt%	751	110	363	741	185	306	751

【0024】供試材No. 3では、亀裂寸法が110 $\mu$ m以下であれば平滑材と同等以上の強度に回復した。一方、供試材No. 4の場合は亀裂寸法が180 $\mu$ m以下であれば平滑材と同等以上の強度に回復した。このことから、複合材の方が熱処理による治癒能力は高いことがわかる。

## 【0025】実施例2

窒化珪素(Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>)粉末に対して、Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、CeO、Er<sub>2</sub>O<sub>3</sub>を焼結助剤とし、これら焼結助剤を1種または2種以上添加して原料を調製した。また、同様に窒化珪素を主体とする複合材料として、窒化珪素に対して炭化珪素(SiC)粉末を混合したものにY<sub>2</sub>O<sub>3</sub>粉末を焼結助剤として添加して原料を調製した。原料調整は以下のように行った。

【0026】上記粉末をエタノール中でナイロンボール及びナイロンポットを用いて48時間混合し、その後ロータリエバポレータを用いてエタノールを抽出した後、真空乾燥させて混合粉末を得た。

【0027】更に、成形及び焼結は、混合粉末を窒素雰囲気中、圧力35MPa、焼結温度1800℃~1850℃、保持時間1時間~2時間の条件でホットプレスにより行った。得られた焼結体のサイズは5mm×90mm×

90mmである。尚、成形のためのバインダを使用していないため脱脂は行わなかった。

【0028】得られた焼結体をJIS規格に従い3mm×4mm×40mmのサイズに機械加工し、曲げ試験片を制作した。曲げ試験はJIS R 1601に従い3点曲げ試験を実施した。尚、試験温度は室温、1000℃及び1200℃の条件下で実施した。

【0029】一方、熱処理によりSi<sub>3</sub>N<sub>4</sub>及びSi<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/SiCセラミック材の亀裂治癒効果を試験する目的で、引張表面の中央にVicker's 圧子で表面亀裂を付与した。このVicker's 荷重は2kgf、荷重保持時間は20secとした。尚、付与した亀裂の長さは、何れの供試材もSEM写真観察の結果から約110 $\mu$ mである。また、熱処理は予亀裂材を炉の中に入れ、雰囲気：大気中または真空中、熱処理温度：1300℃、保持時間：1時間、昇温速度10℃/minという条件で実施した。

【0030】表4に、各窒化珪素セラミック材(供試材No. 5~No. 11)を大気中で熱処理した場合の3点曲げ強度を示す。

## 【0031】

## 【表4】

表 4

各種窒化珪素材料の3点曲げ試験結果

No	添加物	焼結条件	平滑材*1 $\sigma_F$ (MPa)	予亀裂材 $\sigma_{er}$ (MPa)	熱処理 条件	3点曲げ強度 $\sigma_H$ (MPa)			
						大気中			真空中
						R. T.	1000℃	1200℃	R. T.
5	$Y_2O_3$ 8 wt %	1800℃× 2h	754	443	1300℃ ×1h	749	788	744	581
6	$Y_2O_3+Al_2O_3$ 5 wt % 3 wt %	1825℃× 1h	963	513	1300℃ ×1h	878	684	597	685
7	$Y_2O_3+Al_2O_3$ 5 wt % 3 wt %	1850℃× 1h	862	494	1300℃ ×1h	714	—	—	689
8	$Er_2O_3+Al_2O_3$ 7.9 wt % 2.8 wt %	1850℃× 1h	1130	605	1300℃ ×1h	926	812	—	788
9	$CeO_2+Al_2O_3$ 3.7 wt % 2.9 wt %	1850℃× 1h	1091	398	1300℃ ×1h	800	—	—	567
10	$SiC Y_2O_3$ 20 wt % + 8 wt % 0.03 $\mu m$	1800℃× 2h	974	325	1300℃ ×1h	797	942	771	439
11	$SiC Y_2O_3$ 20 wt % + 8 wt % 0.27 $\mu m$	1800℃× 2h	912	362	1300℃ ×1h	989	861	834	485

\*1 亀裂の付与方法：圧子荷重 2 kgf、  
保持時間 20 sec (予亀裂長さ  $\approx 110 \mu m$ )

【0032】Vicker's 亀裂を付与した場合、予亀裂材は、平滑材の約 30%～55%の強度まで低下する。これを大気中で熱処理することにより欠陥が治癒され、全ての供試材が平滑材強度の約 70%～110%まで回復した。また、真空中で熱処理した場合は、大気中で熱処理するよりも回復効果は小さいが、Vicker's 亀裂導入時に発生した残留応力が緩和され、平滑材強度の約 45%～80%まで回復した。

## 【0033】

【発明の効果】上記した説明により明らかなように、本発明による窒化珪素セラミック材及びその製造方法によれば、酸化物セラミック、窒化物セラミック及び希土類酸化物のうちから選択される 1 種若しくは 2 種以上を焼結助剤として添加し、焼結後に好ましくは大気中で熱処理することにより、表面欠陥（亀裂）が治癒され、強度

が回復する。この理由としては、熱処理により表面に新生成物ができ、これが欠陥（亀裂）を覆い治癒することによる。この新生成物は焼結助剤や窒化珪素、炭化珪素（複合材料の場合）から生成されたものである。また、不活性ガス及び真空中で熱処理した場合でも残留応力が緩和され強度が或る程度回復する。従って、セラミック材の強度の信頼性が向上する。

## 【図面の簡単な説明】

【図1】本発明による大気中熱処理前の窒化珪素セラミック材表面の金属組織を示す走査顕微鏡（SEM）写真。

【図2】本発明による大気中熱処理後の窒化珪素セラミック材表面の金属組織を示す走査顕微鏡（SEM）写真。

【図1】

図面代用写真

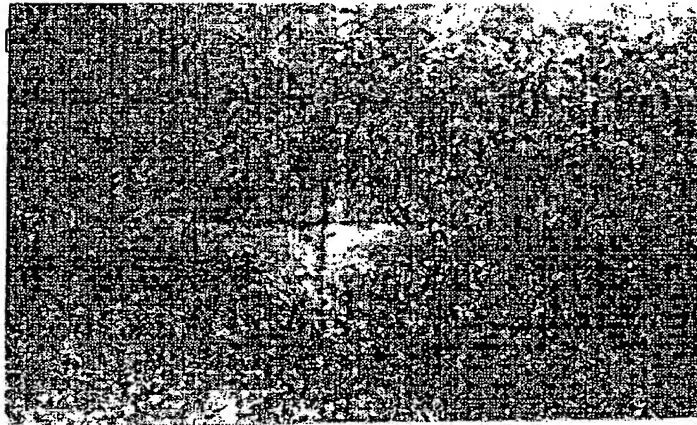


熱処理前

50  $\mu$ m

【図2】

図面代用写真



熱処理後（大気中、1300°C×1h）

50  $\mu$ m

フロントページの続き

(72)発明者 池田 龍雅  
神奈川県横浜市金沢区高舟台2-34-14

(72)発明者 小林 康良



神奈川県横浜市金沢区福浦 3 丁目 10 番地  
日本発条株式会社内